

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85856

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z	7202-4G		
B 2 8 B 3/20		K 7224-4G		
3/26		A 7224-4G		
C 0 4 B 35/16		A 8924-4G		
35/64		C 7305-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-251661

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 和田 幸久

愛知県愛知郡日進町大字梅森字株山110番  
地の812

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 セラミックハニカム構造体の焼成方法

(57)【要約】

【目的】 吸水率、熱膨張率等の製品特性を同時に最適化することのできるセラミックハニカム構造体の焼成方法を提供する。

【構成】 所定組成のコーゼライト原料をハニカム構造体に押し出し成形後の焼成を、ハニカム構造体の熱収縮する温度域の昇温速度を60℃/Hr 以下とし、ハニカム構造体の固相反応が進む温度域における昇温速度を80℃/Hr 以上とするとともに、液相反応が進む温度域における昇温速度を60℃/Hr 以下とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分の化学組成が $\text{SiO}_2$  : 42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 30~45重量%、 $\text{MgO}$  : 12~16重量%で結晶相が主としてコーゼライトから成るように、タルク、カオリン及び他のコーゼライト化原料を調合しハニカム構造体に押し出し成形後、ハニカム構造体を所定の雰囲気、所定の温度の状態下で焼成する方法において、ハニカム構造体の熱収縮する温度域の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とし、ハニカム構造体の固相反応が進む温度域における昇温速度を $80^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以上とするとともに、液相反応が進む温度域における昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とすることを特徴とするセラミックハニカム構造体の焼成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はコーゼライト質セラミックハニカム構造体の焼成方法に関し、特に自動車排ガスの浄化用触媒担体に用いられる高強度で低熱膨張性のハニカム構造触媒担体を焼成するのに好適な焼成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、コーゼライト質セラミックハニカム構造体を製造するには、コーゼライト形成セラミック原料と成形助剤または造孔剤とを混合・調合して得たセラミック杯土を押し出し成形してセラミックハニカム成形体を作製した後、作製したセラミックハニカム成形体を所定温度下で連続炉または単独炉により焼成して最終的なセラミックハニカム構造体を得ていた。

【0003】 セラミックハニカム構造体のうち、自動車排ガス浄化用触媒担体に使用されるハニカム構造体は、触媒の担持性能を高めるため吸水率を高く、さらに耐熱衝撃性を高めるため熱膨張率は低くなければならない。従来、製品特性を適正值とするために、焼成時の最高温度およびその保持時間を制御していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述した最高温度およびその保持時間の制御によりハニカム構造体を得る場合、吸水率を高くするためには、ハニカムリブ内の気孔率を高くすればよいので、焼成時の最高温度を下げるか保持時間を短くすることにより焼結を抑制する必要がある。一方、熱膨張率を低くするためには、素地を緻密化させればよいので、焼成時の最高温度を上げるか保持時間を長くすることにより焼結を促進する必要がある。

【0005】 従って、焼成時の最高温度およびその保持時間の制御のみで、高い吸水率と低い熱膨張率の両特性を最適にすることができない問題があった。また、原料特性例えば粒度、平均粒径等の変動により特性が大きく変動することもあり、最高温度保持時間の調整のみでは各特性を安定性よく得ることは困難であった。

【0006】 また、原料調整により低熱膨張化を達成する技術として、特開昭53-82822号公報において

$1100^\circ\text{C}$ 以上の温度で昇温速度を一方向的に速くすることにより熱膨張率を低くできることが開示されているが、やはり低膨張化と高気孔率を同時に達成する手段としては不十分であった。

【0007】 本発明の目的は上述した課題を解消して、吸水率、熱膨張率等の製品特性を同時に最適化することのできるセラミックハニカム構造体の焼成方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のセラミックハニカム構造体の焼成方法は、主成分の化学組成が $\text{SiO}_2$  : 42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 30~45重量%、 $\text{MgO}$  : 12~16重量%で結晶相が主としてコーゼライトから成るように、タルク、カオリン及び他のコーゼライト化原料を調合しハニカム構造体に押し出し成形後、ハニカム構造体を所定の雰囲気、所定の温度の状態下で焼成する方法において、ハニカム構造体の熱収縮する温度域の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とし、ハニカム構造体の固相反応が進む温度域における昇温速度を $80^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以上とするとともに、液相反応が進む温度域における昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とすることを特徴とするものである。

## 【0009】

【作用】 上述した構成において、従来は例えば $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ の一定の昇温速度で保持温度まで昇温していた昇温スケジュールを、ハニカム構造体の熱収縮する温度域である約 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 間を従来の昇温速度より遅い $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とし、ハニカム構造体の固相反応が進む温度域である約 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 間を従来の昇温速度より速い $80^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以上とするとともに、ハニカム構造体の液相反応が進む温度域である約 $1300^\circ\text{C}$ 以上を従来の昇温速度より遅い $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とすることにより、高い吸水率と低い熱膨張率という、従来では同時に達成することのできなかった製品特性を同時に満たすことができることを見出した。

【0010】 すなわち、約 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 間の熱収縮する温度域の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下と低くすることにより、ゆっくりと緻密化が進むため、低熱膨張率の達成に寄与している。約 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ の間の固相反応が進む温度域の昇温速度を $80^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以上と高くすることにより、主反応である液相反応でのコーゼライトの晶出を阻害する固相反応状態における望ましくないコーゼライトの晶出を抑制し、低い熱膨張率と高い吸水率の達成に寄与させるとともに、約 $1300^\circ\text{C}$ 以上保持温度までの液相反応が進む温度域の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下と低くすることにより、主反応である液相反応状態における望ましいコーゼライトをゆっくりと晶出させ、低い熱膨張率の達成に寄与している。

【0011】 なお、約 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 間の素地収縮温度域の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とする理由は、この温度域の昇温速度を遅くすることにより、素地収縮がゆっくり進み緻密化するため、熱膨張率は低下する。また、緻密化

が進むことにより原料粒子間隔が小さくなり、液相反応過程でのコーゼライト化が進み易く、これによって熱膨張率が低下し、また開気孔率（吸水率）が大きくなるものと推定される。また、この収縮過程の温度域で昇温速度が80℃/Hr 以上と速くした場合、成形体内部に生じる温度差により成形体にクラックが発生することもあり、この点からも昇温速度を遅くすることが有効である。

#### 【0012】

【実施例】本発明の焼成方法を適用するセラミックハニカム成形体は以下のようにして得ることができる。まず、従来から低膨張コーゼライトセラミックスの組成として知られているコーゼライト理論組成点（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）を中心とした $\text{SiO}_2$ ：42～56重量%、好ましくは47～53重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：30～45重量%、好ましくは32～38重量%、 $\text{MgO}$ ：12～16重量%、好ましくは12.5～15重量%の領域となるように、微粒のタルク、カオリン、アルミナおよび他のコーゼライト化原料を調合し、混合湿練し、この混合物に成形助剤および/または造孔剤を加えて押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押し出し成形後乾燥して、セラミックハニカム構造体を得ている。

【0013】使用される微粒タルクとしては特にアルカリ成分の少ないものが好ましい。また、タルク、カオリンの微粒子化に際し、乾燥・焼成時での収縮等によるハニカム構造体の亀裂発生の抑制に効果的な仮焼タルク、仮焼カオリンを使用すると良好であり、このときの粒度は生原料と同様の微粒物を使用する。なお、成形助剤としては、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、澱粉糊、小麦粉、グリセリンなどの有機バインダーや界面活性剤、ワックス等のなかから用途に合ったものを選択し、また造孔剤としては、例えばグラファイト、澱粉、おがくず等のなかから適合するものを選択するのが好ましい。

【0014】その後、得られたセラミックハニカム構造体を焼成するにあたり、通常の昇温は従来と同様に60℃/Hr で保持温度例えば1410℃まで昇温するとともに、昇

温中ハニカム構造体の熱収縮する温度域の昇温速度を60℃/Hr 以下とし、ハニカム構造体の固相反応が進む約1200～1300℃の温度域における昇温速度を80℃/Hr 以上とし、さらに液相反応が進む約1300～1400℃の温度域における昇温速度を60℃/Hr 以下としている。

【0015】以下、実際の例について説明する。

#### 実施例

タルク、カオリンおよびアルミナ原料から化学組成がコーゼライト質から成るようにセラミック原料を調合・混合し、得られた混合物に成形助剤としてメチルセルロースを加えて可塑化し、成形・乾燥したハニカム成形体を準備する。ハニカム成形体の形状は、長径150mm × 短径80mm × 長さ150mm の楕円柱形状であり、同じ形状のハニカム成形体を複数個製造した。

【0016】まず、ハニカム成形体に対する焼成時の昇温速度の影響を調べるため、得られたハニカム成形体をマッフル窯の棚板上に載置し、表1に示すように熱収縮する約1100～1200℃温度域および固相反応が進む約1200～1300℃の温度域および液相反応が進む約1300～1400℃の温度域における昇温速度を変えて焼成を行い、ハニカム構造体を得、得られたハニカム構造体に対し表1に示す各種特性を測定し、その影響を調べた。なお、昇温して保持温度1410℃に達した後は、この温度で4時間保持した後、降温速度150℃/Hr で降下させた。熱膨張係数はハニカム押出方向における40～800℃の熱膨張係数を測定した。吸水率は、触媒担持を行う方法の模擬として30℃の水溶液中に2分間ディッピングした後1cm<sup>2</sup> 当たり1.4kgfの圧力空気で余分な水分を除去した後の吸水量をハニカム構造体乾燥重量に対する重量百分率：（吸水後重量－乾燥重量）／乾燥重量×100 で求めた。耐熱衝撃性の評価として、各温度（700℃より25℃ずつのステップアップ）で電気炉中20分間保持した後室温に取り出した時クラックが発生し打音が濁音となった温度を求めた。結果を表1に示す。

#### 【0017】

#### 【表1】

ヒートカーブ	通常焼成	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
昇温速度 (°C/Hr)	1100-1200 °C	60	20	80	120	60	60	60	60	60
	1200-1300 °C	60	60	60	60	20	80	120	60	60
	1300-1400 °C	60	60	60	60	60	60	60	20	80
吸水率 (%)		18.3	19.0	17.7	17.5	17.0	18.7	19.5	18.0	18.5
気孔率 (%)		39.2	39.7	38.7	38.4	38.0	39.4	40.1	38.7	39.3
熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		0.55	0.52	0.60	0.70	0.75	0.48	0.43	0.50	0.62
耐熱衝撃温度 (°C)		800	850	775	750	700	875	925	875	775

【0018】表1の結果中、通常ヒートカーブおよびヒートカーブ(1), (2), (3)で焼成したハニカム構造体の各種特性の結果より、約1100~1200°Cを間の昇温速度を遅くした場合、熱膨張率は低下傾向となり吸水率(気孔率)は増加傾向であり、この温度範囲での昇温速度を60°C/Hr以下とすると良好な特性が得られることがわかった。通常ヒートカーブおよびヒートカーブ(4), (5), (6)で焼成したハニカム構造体の各種特性の結果より、約1200~1300°C間の昇温速度を速くした場合、熱膨張率は低下傾向となり、吸水率は増加傾向であり、この温度範囲での昇温速度を80°C/Hr以上とすると良好な特性が得られることがわかった。

【0019】また、同じく表1の結果中、通常ヒートカーブおよびヒートカーブ(7), (8), (9)で焼成したハニ

カム構造体の各種特性の結果より、約1300~1400°C間の昇温速度を速くした場合、熱膨張係数が低下傾向となり、この温度範囲での昇温速度を60°C/Hr以下とすると良好な特性が得られることがわかった。

【0020】以上の表1の結果から、1200~1300°C間の昇温速度を80°C/Hr以上とするとともに、1300~1400°C間の昇温速度を60°C/Hr以下とするヒートカーブが最良であるとの予想に基づき、同様に表2に示すヒートカーブで実際にハニカム成形体を焼成し、得られたハニカム構造体に対し表1と同様にその特性を調べた。結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

ヒートカーブ	通常焼成	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
昇温速度 (°C/Hr)	1100-1200 °C	60	40	40	60	20
	1200-1300 °C	60	80	90	100	120
	1300-1400 °C	60	60	60	40	30
吸水率 (%)		18.3	19.0	19.3	19.5	19.7
気孔率 (%)		39.2	39.7	39.9	40.1	40.4
熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		0.55	0.48	0.46	0.45	0.38
耐熱衝撃温度 (°C)		800	875	900	900	950

【0022】表2の結果から、ヒートカーブ(10)~(14)で焼成したハニカム構造体は、通常のヒートカーブおよび表1中のヒートカーブ(1)~(9)で焼成したハニカム構造体と比較して、すべての特性において良好な特性が得られることがわかった。なお、各ヒートカーブの特徴がより明瞭になるように、上述した表1および表2のヒートカーブを図1~図4に示す。図1には通常のヒート

カーブとヒートカーブ(1), (2), (3)を、図2には通常のヒートカーブとヒートカーブ(4), (5), (6)を、図3には通常のヒートカーブとヒートカーブ(7), (8), (9)を、図4には通常のヒートカーブとヒートカーブ(10), (11), (12)をそれぞれ示す。

【0023】また、本願人は先に特開平2-255576号において、セラミックハニカム構造体が熱収縮する約1100~

1200℃間の温度領域にて、昇温速度を60℃/Hr 以下とすることにより寸法精度の良好なハニカム構造体を得られる点について開示しているが、この技術を本願発明と組み合わせれば、製品特性とともに、寸法精度も良好なハニカム構造体を得ることができることは明らかである。

【0024】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のセラミックハニカム構造体の焼成方法によれば、コーゼライト質からなるハニカム構造体の熱収縮する温度域における昇温速度を60℃/Hr 以下とし、固相反応が進む温度域における昇温速度を80℃/Hr 以上とするとともに、液相反応が進む温度域における昇温速度を60℃/Hr 以下とすることにより、コーゼライトの晶出を抑制し、低い熱膨張率と高い吸水率を有するセラミックハニカム構造体を得ることができる。また、原料特性が変動

しても前記の各温度域における昇温速度の組み合わせを変更することにより各特性を安定性良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の焼成方法における通常のヒートカーブとヒートカーブ(1)、(2)、(3)を示すグラフである。

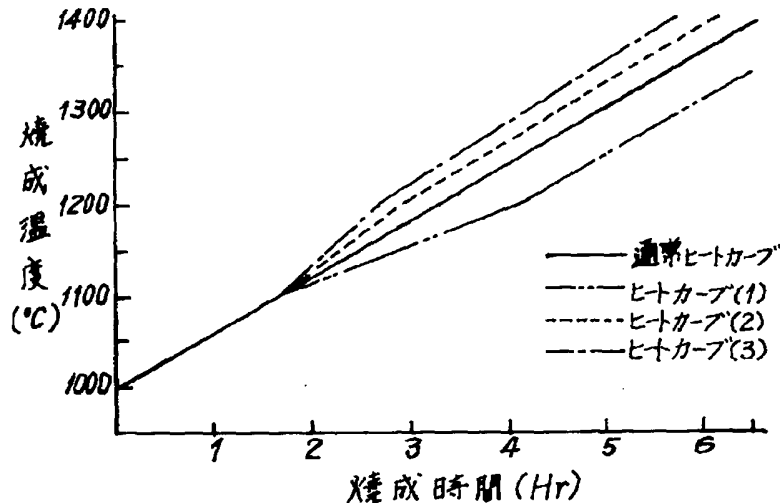
【図2】本発明の焼成方法における通常のヒートカーブとヒートカーブ(4)、(5)、(6)を示すグラフである。

【図3】本発明の焼成方法における通常ヒートカーブとヒートカーブ(7)、(8)、(9)を示すグラフである。

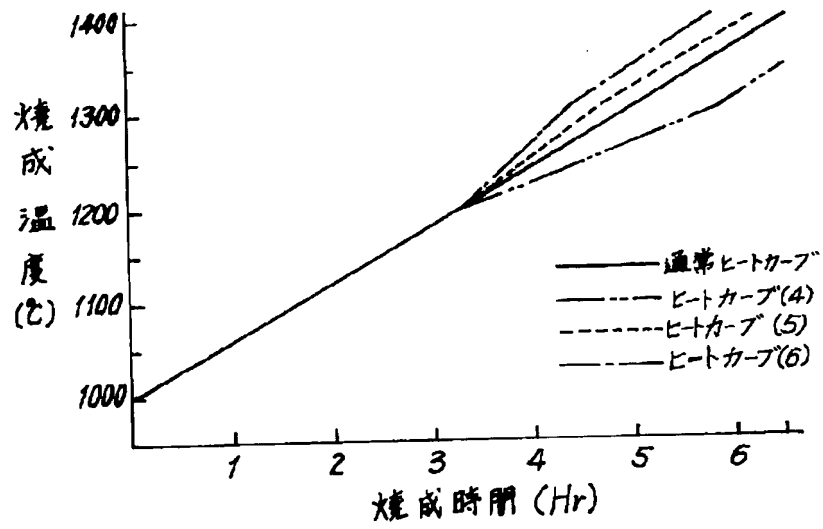
【図4】本発明の焼成方法における通常ヒートカーブとヒートカーブ(10)、(11)、(12)を示すグラフである。

【図5】本発明のハニカム構造体の収縮曲線を示すグラフである。

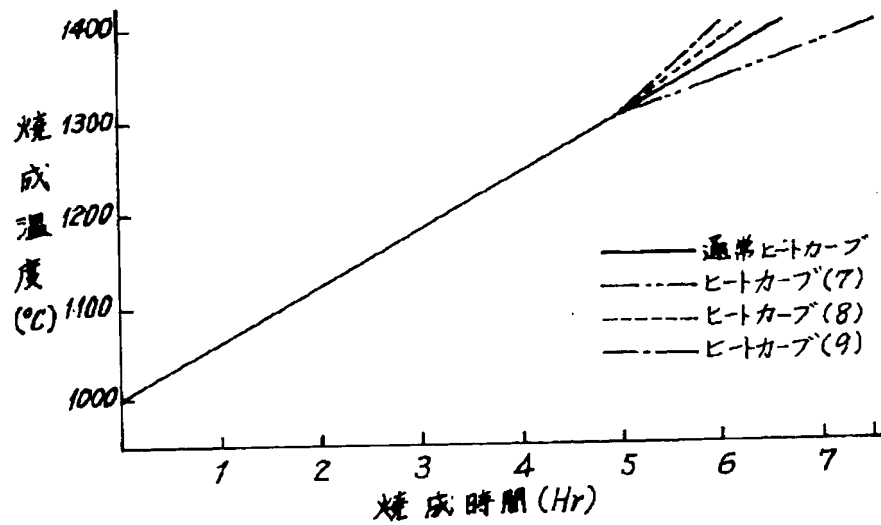
【図1】



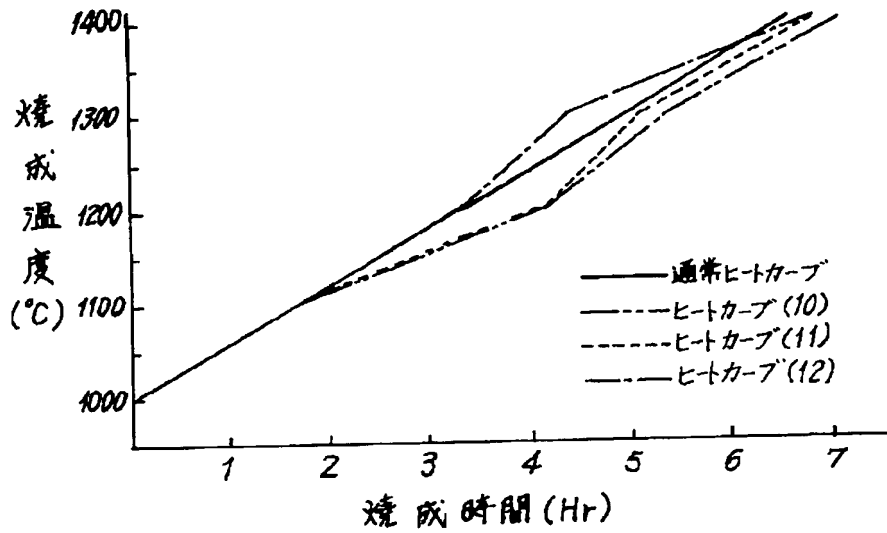
【図 2】



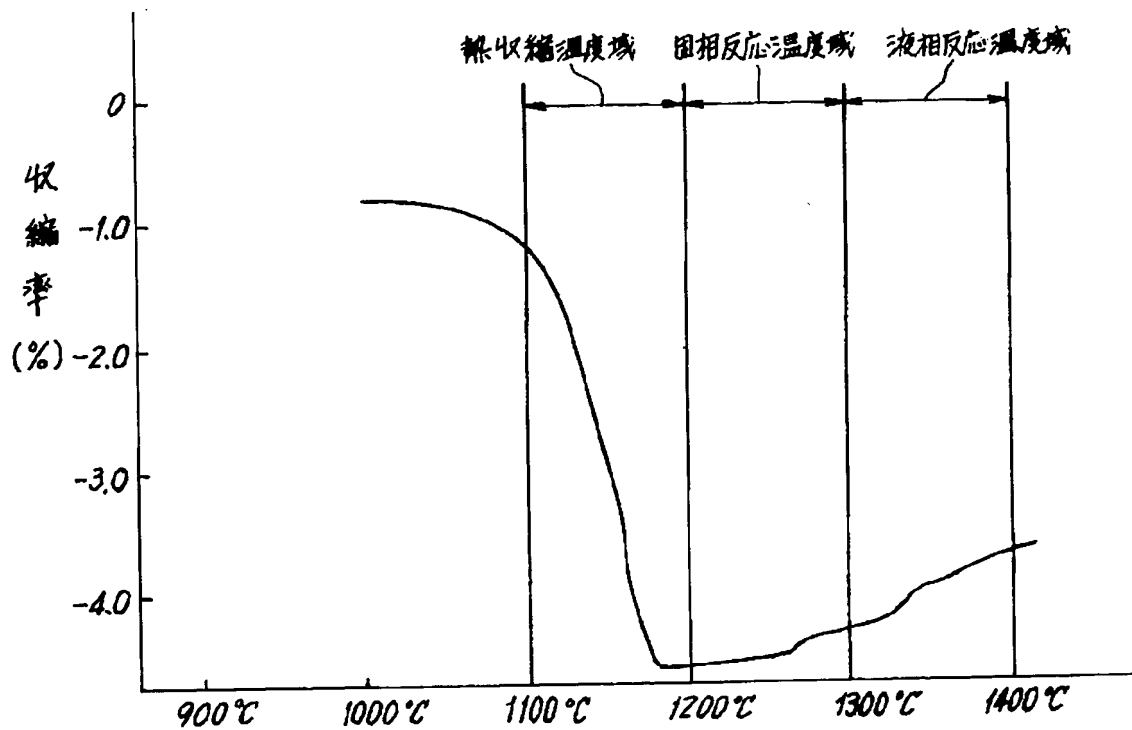
【図 3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成4年10月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】なお、約1100～1200℃間の素地収縮温度域の昇温速度を60℃/Hr以下とする理由は、この温度域の昇温速度を遅くすることにより、素地収縮がゆっくり進み緻密化するため、熱膨張率は低下する。また、緻密化

が進むことにより原料粒子間隔が小さくなり、液相反応過程でのコージェライト化が進み易く、これによって熱膨張率が低下し、また開気孔率（吸水率）が大きくなるものと推定される。また、この収縮過程の温度域で昇温速度が80℃/Hr 以上と速くした場合、成形体内部に生じる温度差により成形体に寸法、変形が発生することもあり、この点からも昇温速度を遅くすることが有効である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】まず、ハニカム成形体に対する焼成時の昇温速度の影響を調べるため、得られたハニカム成形体をマッフル窯の棚板上に載置し、表1に示すように熱収縮する約1100～1200℃温度域および固相反応が進む約1200

～1300℃の温度域および液相反応が進む約1300～1400℃の温度域における昇温速度を変えて焼成を行い、ハニカム構造体を得、得られたハニカム構造体に対し表1に示す各種特性を測定し、その影響を調べた。なお、昇温して保持温度1410℃に達した後は、この温度で4時間保持した後、降温速度150℃/Hr で降下させた。熱膨張係数はハニカム押出方向における40～800℃の熱膨張係数を測定した。吸水率は、触媒担持を行う方法の模擬として30℃の水の中に2分間ディッピングした後1cm<sup>3</sup> 当たり1.4kgfの圧力空気で余分な水分を除去した後の吸水量をハニカム構造体乾燥重量に対する重量百分率：（吸水後重量－乾燥重量）／乾燥重量×100 で求めた。耐熱衝撃性の評価として、各温度（700℃より25℃ずつのステップアップ）で電気炉中20分間保持した後室温に取り出した時クラックが発生し打音が濁音となった温度を求めた。結果を表1に示す。